

УДК 66.022.

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН И ТРАНСПОРТЕРНЫХ ЛЕНТ

Е.А. Макаревич, А.В. Папин, А. В. Неведров, А.Ю. Игнатова

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

При эксплуатации автомобильных шин, транспортерных лент и т.д. на угледобывающих и углеперерабатывающих предприятиях в большом количестве образуются резиносодержащие отходы, основную массу которых составляют изношенные автомобильные шины и конвейерные ленты. Объемы образующихся отходов увеличиваются ежегодно и достигают огромных размеров.

В данной статье рассматривается новый метод переработки резинотехнических отходов с помощью процесса пиролиза. Представлены экспериментальные данные по облагораживанию углеродного остатка пиролиза методами тяжелосреднего обогащения, магнитной и вибросепарацией, термической переработкой.

Переработку резинотехнических изделий можно условно разбить на три категории: измельчение, пиролиз (высоко- и низкотемпературный), разложение при помощи химических растворителей.

Одним из направлений переработки изношенных шин является регенерация, направленная на производство заменителя части нового каучука, используемого при производстве резинотехнических изделий. Однако количество изношенных шин, применяемых для производства регенерата, не превышает 20 % от их общего количества [1-9].

В ряде стран из изношенных автомобильных шин получают резиновую крошку, которую используют в резиноасфальтовых смесях для дорожного строительства, для частичной замены битума, для производства строительных и технических материалов и изделий, а также в качестве компонента полимерных смесей. Во многих странах перспективным решением проблемы считается сжигание шин для получения тепла и энергии, а также в качестве топлива в цементной промышленности. Таким путем можно добиться существенного сокращения объемов изношенных шин [10-11].

Однако, в итоге, сжигание оказалось не выгодно ни с экологической, ни с экономической точек зрения. Альтернативой сжиганию является пиролиз изношенных шин. При пиролизе сырье в реакторе подвергается разложению при температуре примерно 450 °C, в итоге получаются полупродукты: газ, жидкотопливная фракция, углеродсодержащий остаток и металлокорд. Преимуществом пиролиза является его экологическая безопасность, в следствии протекания процесса в отсутствии атмосферного воздуха, в результате чего, в пиролизных газах не содержатся такие токсичные соединения, как диоксид серы, оксиды азота и оксид углерода [11]. При пиролизе образуется твердый углеродный

остаток в виде кусков и частиц широкого фракционного состава. Данный остаток представляет интерес в качестве вторичного сырья в отдельных отраслях химической промышленности.

Углеродсодержащий твердый остаток после гашения и охлаждения подвергают магнитной сепарации или просеивают через сито, при этом отделяют металлокорд. Жидкое топливо и металлокорд отправляют на склад для дальнейшей отгрузки потребителю.

Жидкие продукты, состоящие из смеси бензина, дизельного топлива и мазута применяются в качестве топлива для котельных. Низкокачественный углерод зачастую не может найти своего применения и складируется на промплощадке предприятия.

Наибольший интерес у промышленников и исследователей вызывает возможность использования твердого углеродного остатка пиролиза автошин в разных сферах хозяйственной деятельности. Однако, существует ряд трудностей применения, вызванные непостоянством состава продуктов пиролиза, низкого качества продуктов (высокая зольность и сернистость), малой изученности процессов воздействия на продукты пиролиза с целью повышения их качественных характеристик. Актуальность данных исследований имеет высокую значимость.

Технический углерод имеет зольность до 20 % мас., из-за присадок в резине, весьма токсичен из-за нарушений технологического режима и отсутствия протекания реакций ароматизации и полициклизации с отщеплением газообразных продуктов, которые интенсифицируются при температуре выше 550 0С. Он не пригоден для использования ни как сорбент, ни как топливо, ни как сырье для электродной промышленности.

Таким образом, возникает необходимость облагораживания углеродного остатка с учетом его физико-химических свойств и закономерностей протекания процессов переработки.

Методика экспериментального исследования

В ходе работы проводились исследования по облагораживанию твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин методами магнитной сепарации и гравитационным обогащением, термической переработкой.

В качестве объекта исследования был взят твердый углеродсодержащий остаток пиролиза автошин компании ООО «Экошина» (г. Кемерово).

На первом этапе исследований проводился технический анализ углеродного остатка, в ходе которого определялись зольность, влага аналитическая, содержание серы и теплота сгорания.

Затем проводилось облагораживание углеродного остатка методом магнитной и вибросепарацией. После измельчения кусков углеродного остатка до крупности менее 1 мм, были замечены частицы металлокорда, которые отделялись методом магнитной сепарации.

Были проведены эксперименты по облагораживанию углеродного остатка методом тяжелосреднего обогащения. Мокрое обогащение в тяжелых жидкостях и суспензиях основано на различиях в плотностях разделяющей среды, выделяемого полезного продукта (концентрата) и отходов. Гравитационные процессы обогащения отличаются высокой производительностью обогатительных аппаратов, простотой производственного комплекса, относительной дешевизной и высокой эффективностью разделения минеральных смесей.

Облагораживание твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин проводилось на экспериментальной установке, по принципу работы основанной на методе тяжелосреднего обогащения. При этом протекали процессы разделения органической составляющей углеродного остатка пиролиза автошин и минеральных частиц, отличающихся плотностью.

Были проведены эксперименты по обогащению твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин различных классов крупности: $> 0,315$; $0,315 \div 0,8$; $1,0 \div > 1,2$. Для максимального извлечения органической составляющей оптимальной является фракция $0,315 \div 0,8$, поэтому она была взята для исследования. В качестве тяжелой среды применялось вода ($\rho = 1000$ кг/м³).

Облагораживание углеродного остатка пиролиза автошин термической переработкой проводилось прокаливанием в муфельной печи при температуре $800 \pm 25^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Результаты технического анализа исходного твердого углеродного остатка пиролиза автошин представлены в табл. 1. Из данных, представленных в табл. 1, видно, что углеродный остаток имеет высокие значения зольности и выхода летучих веществ.

Таблица 1.
 Технический анализ углеродного остатка пиролиза изношенных автошин

Объект испытания	Определяемый компонент	Содержание компонента
Твердый углеродный остаток пиролиза автошин	Зольность: A^d , % мас.	8,9 – 20,40%
	Выход летучих веществ V^{daf} , % мас.	7,50 - 16,55%
	Влага аналитическая W_a , % мас.	0,65 - 1,35%
	Содержание серы, % мас.	0,50 – 2,00
	Теплота сгорания Q_s^r , ккал/кг	5500 - 6000

После измельчения кусков углеродного остатка до крупности менее 1 мм, были замечены частицы металлокорда, которые отделялись методом магнитной сепарации. Данным методом удалось выделить до 5 % мас. магнитных включений. Однако, при внешнем осмотре, визуально, были замечены остатки

металлокорда, не обладающие магнитными свойствами. С целью их выделения был применен метод вибросепарации. Металлические включения имели больший вес по сравнению с органической частью и легко отделились на вибросепараторе. Выход немагнитных остатков металлокорда составил до 1% мас.

Экспериментальные данные по обогащению углеродного остатка методом тяжелосреднего обогащения представлены в табл.2.

Обогащенный с помощью этого метода твердый углеродсодержащий остаток имеет низкую зольность (Ad), хороший выход концентрата (более 80 мас.%).

Полученные результаты показали высокую селективность процесса тяжелосреднего обогащения и возможность получения низкозольного концентрата. Из данных, представленных в табл. 2, видна эффективность применения данного способа обогащения, путем получения низкозольных концентратов.

Таблица 2.
 Экспериментальные данные по обогащению углеродного остатка методом тяжелосреднего обогащения

Наименование показателя	Тяжелосреднее обогащение
Зольность: Ad, % мас.	5,0-9,3
Выход летучих веществ V ^{daf} , % масс.	12,0-15,5
Влага аналитическая W _a , % мас.	0,6
Содержание серы, % мас.	до 0,5
Теплота сгорания Q _s ^r , ккал/кг	6000-6200

Облагораживание углеродного остатка пиролиза автошин термической переработкой проводилось прокаливанием в муфельной печи при температуре $800\pm25^{\circ}\text{C}$. Потеря массы после прокаливания составила от 18,14 до 25,07 % мас.

После прокаливания улучшилось качество углеродсодержащего остатка пиролиза автошин (табл. 3). Исчез резкий токсичный запах, очистились поры и стали видны невооруженным глазом цилиндрические макроотверстия (рис. 1), что открывает перспективы использования полученного облагорожденного углеродного остатка в качестве адсорбента.



Рисунок 1 – Облагороженный термической переработкой углеродный остаток пиролиза автошин

Таблица 3.
 Данные технического анализа облагороженного термической переработкой углеродного остатка пиролиза автошин

Объект испытания	Наименование показателя	Значение показателя
Облагороженный концентрат твердого углеродсодержащего остатка пиролиза автошин	Зольность : A^d , % мас.	6,5-10,0
	Выход летучих веществ V^{daf} , % мас.	0,27-0,38
	Влага аналитическая W_a , % мас.	0,20-0,26
	Содержание серы, % мас.	0,25-0,5
	Теплота сгорания Q_s^r , ккал/кг	6250-6850

Облагороженный термической переработкой твердый углеродсодержащий остаток имел более низкий выход летучих веществ и более высокую пористость. Это позволяет использовать его в качестве адсорбента, сырья для получения бездымного топлива, восстановителя металлов и т.д.

Заключение

Наиболее перспективным направлением переработки резинотехнических отходов угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий является процесс пиролиза. Получаемый при пиролизе твердый углеродный остаток имеет низкое качество, поэтому требуется его дальнейшая переработка с целью его облагораживания.

Для удаления из углеродного остатка железосодержащих и других механических примесей рационально использовать магнитную и вибросепарации.

Для снижения содержания летучих веществ и повышения пористости твердого углеродного остатка наиболее эффективно применять термическую переработку.

Переработка резинотехнических отходов угледобывающих и углеперерабатывающих предприятий методом пиролиза позволит переработать значительное количество отходов в товарную продукцию и повысить экологическую безопасность данных предприятий

Список литературы

1. C.A.Nau, G.Neal, V.A.Stembridge, Arch. Indust.Health, 1998, 17, 21.
2. Fire on the dump Vancouver Sun. 1991. 09 april. John H. Fader Converting Scrap Automotive tires and automotive shredder residue into hydrocarbon fuels. John H. Fader American Tire. 2000. №3. p.
3. Kautschuk. Gummi. Kunststoffe. 1995, v.48, №12, pp. 909-912.
4. IQiait K.Carr S.H. Solid-State Pulverization: A New Polymer Processing and Power Technology Khait K.Carr S.H. Technomic Publishing Co., Lancaster-Basel, 2001, p.51. 133.
5. Rapra Review Report Rapra Technology Ltd. 1997. 99. pp. 23.
6. Reclaimed Rubber-are our technical abilities at the end by Klaus Knorr/Germany presented at tiae meeting of the Rubber Division, American Chemical Society Cleveland, Ohio. Rubber and Plastics News. 2,1996, v.XXVI, №1, p.
7. Scrap tires. TAB special report TAB. -1989. 1. p. 8 Terrel H. Oil in the sea; an international concern H. Terrel Ocean Ind. 1987. Vol. 22, 9. P. 102.
8. Tests show powder retrieves dispersing hydrocarbons in spill// Offshore. 1988, II.-V. 48, 2 P.
9. Tires Wasser Boden Luft Umweltschutz -1997. 09 april. Weaver B. Scrap tires: where the rubber meets the road Weaver B. Pit and Quarry. 1994. 11. p.
10. Pat. 5524838 USA. Method and device for the processing of tires / Ellers H. John, Masson Milton M. (USA) - №319670; 5.
11. Pat. 19524767 Germany. Method and installation for the recycling of used tires / Bienick Eduard (Germany). № 19524767; 3.